

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ALESSANDRO BERTOLUZZA, MARIA ANTONIETTA  
MORELLI BERTOLUZZA, CONCEZIO FAGNANO

**Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa su  $\text{As}_2\text{O}_3$   
vetroso in relazione alle modificazioni polimorfe  
cristalline del triossido**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 52 (1972), n.6, p. 923–933.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1972\\_8\\_52\\_6\\_923\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1972_8_52_6_923_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



## SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

**Chimica.** — *Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa su  $As_2O_3$  vetroso in relazione alle modificazioni polimorfe cristalline del triossido.*  
Nota di ALESSANDRO BERTOLUZZA (\*), MARIA ANTONIETTA MORELLI BERTOLUZZA (\*\*), e CONCEZIO FAGNANO (\*\*), presentata (\*\*\*) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The structure of  $As_2O_3$  glass has been studied by Raman and i.r. spectroscopy in relation to the structures of the two polymorphic crystalline modifications of  $As_2O_3$ , arsenolite and claudetite.

The claudetite has been prepared in laboratory and for the first time its Raman and i.r. spectra (extended to  $200\text{ cm}^{-1}$ ) are given.

Contrary to the conclusions of foregoing Authors who ascribe to  $As_2O_3$  glass an arsenolite structure, the Raman and i.r. spectra of  $As_2O_3$  obtained by us accord better with a claudetite structure.

Particular attention has been paid to the recording of Raman and i.r. spectra of this glass, because of its ability to transform in time, at room temperature, to the arsenolite form and because of its reactivity with alkali halide.

Il problema della struttura di  $As_2O_3$  vetroso è molto dibattuto nella letteratura scientifica e assai meno studiato di quello riguardante la struttura della modificazione cristallina denominata « arsenolite ». Scarse sono anche le indagini sull'altra forma polimorfa, « claudetite », data la difficoltà di preparazione di questa specie.

Avendo in programma uno studio vibrazionale completo sui vetri di composizione  $As_2O_3 \cdot xNa_2O$  e  $As_2O_3 \cdot xK_2O$  — che si riallaccia a precedenti indagini su materiali di interesse chimico-applicativo quali i vetri di composizione  $B_2O_3 \cdot xH_2O$  [1], i cementi di Sorel [2], i vetri di composizione  $B_2O_3 \cdot xNa_2O$  [3] — abbiamo eseguito una indagine di base di natura spettroscopica vibrazionale Raman e ultrarossa su  $As_2O_3$  vetroso in relazione alle modificazioni polimorfe note di questa specie. Questa ricerca si ricollega poi direttamente a due precedenti nostre indagini vibrazionali su  $As_2O_3$ , illustranti una le modificazioni di struttura subite da un film di arsenolite ottenuto in atmosfera di gas inerte [4], e l'altra le interazioni arsenolite-alogenuri alcalini [5].

(\*) Ricercatore Capo del CNR presso il Centro Studio di Chimica e Chimica Fisica applicata alle caratteristiche d'impiego dei materiali, Genova.

(\*\*) Centro di Spettroscopia Raman dell'Istituto Chimico « G. Ciamician » della Università di Bologna.

(\*\*\*) Nella seduta del 16 giugno 1972.

## PARTE SPERIMENTALE

$\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso è stato preparato con due metodi diversi, partendo dall'arsenolite ottenuta secondo le indicazioni di E. Anderson e L. Story [6] da  $\text{As}_2\text{O}_3$  prodotto commerciale RP Erba.

Col primo metodo [7] si riscaldava per più di quattro ore l'arsenolite in un tubo di quarzo chiuso sotto vuoto a  $10^{-3}$  mmHg, ad una temperatura compresa fra 400 e 700°C (nel nostro caso a 550°C); col secondo metodo [8] si fondeva alla fiamma l'arsenolite in tubo da saggio di vetro *Pyrex* coperto in modo da impedire la completa sublimazione del campione. In questo caso si venivano a formare nel tubo tre diversi strati di materiale: uno strato vetroso di fondo, uno strato intermedio costituito da una pellicola vetrosa sottile e trasparente aderente alle pareti del tubo, uno strato superiore policristallino.

Nelle Tabelle e figg. che seguono vengono riportati gli spettri Raman e ultrarossi di tutte le specie di  $\text{As}_2\text{O}_3$  ottenute secondo i due diversi metodi, assieme a quelli delle due modificazioni cristalline di  $\text{As}_2\text{O}_3$ , arsenolite e claudetite. Gli spettri Raman e u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso preparato sia col primo che col secondo metodo sono fra loro coincidenti.

Per quanto riguarda la preparazione della claudetite, in letteratura sono descritti due metodi principali di preparazione. Uno [9], piuttosto laborioso, riguarda la trasformazione dell'arsenolite nella claudetite per mezzo di un processo di attivazione termica o per impatto ionico; l'altro [10], molto più semplice, consiste nel riscaldamento dell'arsenolite a 250°C per 48 ore in tubo chiuso in presenza di vapor acqueo saturo. Ripetute prove da noi eseguite seguendo quest'ultimo metodo hanno condotto sempre ad un materiale nel quale è presente una certa componente la cui struttura arsenolitica è stata dedotta per via spettroscopica Raman e ultrarossa.

Migliori risultati, ma non del tutto soddisfacenti, sono stati da noi ottenuti preparando la claudetite secondo il metodo suggerito da M. Pasteur [11], cioè per cristallizzazione da soluzioni alcaline saturate all'ebollizione con  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Siamo riusciti ad ottenere la completa trasformazione dell'arsenolite in claudetite modificando leggermente questo metodo, seguendo una indicazione della letteratura [9], cioè facendo bollire a ricadere per 2 ore o più una soluzione fortemente alcalina satura in  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Gli spettri Raman sono stati ottenuti con uno spettrometro Cary 81 con sorgente ad  $\text{Ar}^+$ ; gli spettri u.r. sono stati ottenuti invece con uno spettrometro Leitz a doppio raggio con ottica in NaCl e CsBr fino a 33  $\mu$  e da 33  $\mu$  a 50  $\mu$  con uno spettrometro Perkin-Elmer 225. Per la registrazione degli spettri u.r. si è adottata la tecnica dell'emulsione in Nujol su finestre di alogenuri alcalini protette con film di polietilene, data la reattività di  $\text{As}_2\text{O}_3$  con gli alogenuri alcalini come è stato messo in luce recentemente sia da noi [5] sia da altri Autori [7].

## DISCUSSIONE

Il triossido di arsenico può esistere in due principali forme cristalline – arsenolite e claudetite – e nella forma vetrosa [9] <sup>(1)</sup>. La temperatura di trasformazione arsenolite → claudetite è stata supposta inferiore ai 30° C [9], però l'arsenolite, che è la modificazione termodinamicamente più stabile a temperature inferiori a quella di transizione, può essere riscaldata senza subire trasformazione anche a temperature molto superiori a quella di transizione [9].

L'arsenolite è caratterizzata da una struttura molecolare cubica formata da unità dimere  $As_2O_3$  (gruppo spaziale  $O_h^7$ ; otto unità dimere nella cella unitaria; due nella cella primitiva [12, 13]); la claudetite invece è costituita da un reticolo monoclinico (gruppo spaziale  $C_{2h}^5$ , quattro unità formula  $As_2O_3$  nella cella unitaria [14, 15]) caratterizzato da catene indefinite a zig-zag che si estendono nella direzione dell'asse  $c$  e che si legano insieme, tramite legami addizionali As—O—As, in strati irregolari perpendicolari all'asse  $b$  [cfr. 5]. In entrambe le modificazioni l'arsenico è coordinato piramidalmente con tre atomi di ossigeno, ciascuno dei quali disposto a ponte fra due atomi di arsenico, secondo angoli e distanze di legame pressoché coincidenti [9]. La struttura di  $As_2O_3$  vetroso non è invece del tutto definita in letteratura in quanto i principali metodi d'indagine strutturale conducono a risultati fra loro diversi e spesso contrastanti.

In base a misure di raggi X alcuni Autori [16, 17, 18] concordano nell'assegnare ad  $As_2O_3$  vetroso una struttura che meglio corrisponde alla modificazione cristallina claudetite. Questa conclusione contrasta però con le deduzioni delle indagini vibrazionali Raman e ultrarosse che propendono nell'assegnare allo stesso materiale una struttura di tipo arsenolitico [19–22]. A conclusioni opposte sono giunti recentemente D. Lezal e I. Srb [7], che hanno condotto uno studio spettroscopico ultrarosso su  $As_2O_3$  vetroso, assegnando una struttura di tipo claudetite.

Vi è però da considerare, per quanto riguarda la maggior parte delle misure di spettroscopia u.r. riportate in letteratura [19, 20, 22–25] che esse non considerano la modificazione claudetite, probabilmente data la difficoltà sperimentale di preparazione di questa specie.

Per la claudetite si conoscono infatti soltanto tre spettri u.r., due dei quali estesi fino a circa  $700\text{ cm}^{-1}$  [21, 26] e solo uno fino a  $400\text{ cm}^{-1}$  [27], tutti registrati su campioni di provenienza mineralogica: lo spettro da noi ottenuto, e esteso fino a  $200\text{ cm}^{-1}$ , sul campione preparato in laboratorio si accorda con quest'ultimo <sup>(2)</sup>.

(1) Della claudetite si conoscono due modificazioni di struttura molto simile [9].

(2) D. Lezal e I. Srb [7] hanno riportato recentemente uno spettro u.r. per la claudetite preparata secondo il metodo di E. Anderson e L. Story che contiene bande di assorbimento (a  $805$  e  $480\text{ cm}^{-1}$ ) tipiche dell'arsenolite.

TABELLA I.

*Spettri Raman di As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Arsenolite (cubica)	Claudetite (monoclina)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vetroso	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vetroso (lamina)	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> policristallino (strato superiore, II metodo prep.)
cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
85 <i>ff</i>	71 <i>f</i>	200 <i>d</i>	200 <i>d</i>	85 <i>ff</i>
183 <i>d</i>	85 <i>f</i>	230 <i>d</i>	230 <i>d</i>	183 <i>d</i>
268 <i>f</i>	104 <i>d</i>	282 <i>dd</i>	378 <i>m</i>	268 <i>f</i>
369 <i>ff</i>	175 <i>f</i>	378 <i>m</i>	480 <i>ff</i>	369 <i>ff</i>
414 <i>dd</i>	192 <i>d</i>	480 <i>ff</i>	525 <i>f</i>	414 <i>dd</i>
471 <i>d</i>	217 <i>d</i>	525 <i>f</i>	558 <i>fl</i>	471 <i>d</i>
510 <i>dd</i>	237 <i>fl</i>	558 <i>fl</i>	610 <i>d</i>	510 <i>dd</i>
533 <i>dd</i>	246 <i>fl</i>	610 <i>d</i>	815 <i>d,l</i>	533 <i>dd</i>
560 <i>m</i>	258 <i>f</i>	815 <i>d,l</i>		560 <i>m</i>
782 <i>d</i>	284 <i>m</i>			782 <i>d</i>
	330 <i>dd</i>			
	357 <i>d</i>			
	461 <i>ff</i>			
	499 <i>fl</i>			
	544 <i>m</i>			
	632 <i>m</i>			
	636 <i>fl</i>			
	704 <i>dd</i>			
	774 <i>dd</i>			
	821 <i>d</i>			
	878 <i>dd</i>			

*ff* = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima;  
*fl* = flesso; *l* = larga.

Un'altra considerazione da fare riguardo alle misure di spettrometria u.r. è la facile reattività del triossido di arsenico con gli alogenuri alcalini allo stato solido, con formazione di una specie complessa caratterizzata da un ben definito spettro u.r., come abbiamo dimostrato in una precedente indagine [5]. In quella sede abbiamo inoltre potuto evidenziare come tale interazione sia catalizzata dall'acqua e sia tanto più pronunciata all'aumentare del numero atomico dell'alogeno. Pertanto la tecnica del disco pressato di alogenuro alcalino, e anche quella dell'emulsione in Nujol su finestre di alogenuro alcalino, possono portare a risultati erronei specie in presenza – come abbiamo potuto verificare – anche soltanto di tracce di umidità. È questo il motivo per cui gli spettri u.r. riportati in questa Nota sono stati ottenuti usando la tecnica dell'emulsione in Nujol su finestre di alogenuro alcalino protette con film di polietilene.

Per quanto riguarda la spettrometria Raman, V. P. Cheremisinov [19, 20] assegna ad  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso una struttura di tipo arsenolitico in base al confronto dello spettro Raman (e u.r.) di questa specie con quello della modificazione cubica arsenolite. Manca in letteratura – per quanto ci risulta – lo spettro Raman dell'altra modificazione polimorfa di  $\text{As}_2\text{O}_3$ , claudetite, che costituisce invece un presupposto fondamentale nella interpretazione della struttura di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso per via spettrometrica Raman.

Avendo esteso in questa Nota l'indagine vibrazionale Raman e ultrarossa a entrambe le principali modificazioni polimorfe cristalline di  $\text{As}_2\text{O}_3$ , è ora possibile portare un contributo di natura vibrazionale al problema della struttura di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso.

Come mostra la Tabella I e la fig. 1, lo spettro Raman dell'arsenolite si differenzia nettamente da quello della claudetite (Tabella I e fig. 2); inoltre il primo risulta molto meno ricco di bande del secondo. Ciò è in accordo con la diversa struttura cristallina delle due modificazioni polimorfe, « molecolare » per l'arsenolite e « polimerica » per la claudetite, e con il diverso gruppo spaziale,  $O_h^7$  per l'arsenolite e  $C_{2h}^5$  per la claudetite, di cui il primo possiede una simmetria molto elevata.

In una recente indagine di spettrometria Raman su un cristallo singolo di arsenolite, I. R. Beattie *e al.* [28] danno una assegnazione completa dello spettro Raman di questo materiale, considerando la simmetria di sito  $T_d$  (3).

Per quanto riguarda la claudetite, di cui per la prima volta si riporta lo spettro Raman, si può osservare che considerando la simmetria della cella elementare secondo il gruppo spaziale  $C_{2h}^5$  si dovrebbero prevedere spettri ultrarossi e Raman complementari fra loro, data la presenza di un centro di simmetria. Poiché la quasi totalità delle bande dello spettro u.r. (Tabella II) trovano riscontro nello spettro Raman (Tabella I), ne segue che le catene di formula minima  $\text{As}_2\text{O}_3$  della claudetite sono sottoposte ad una simmetria

(3) Lo spettro Raman da noi ottenuto per l'arsenolite si accorda sostanzialmente con lo spettro Raman di un campione policristallino di arsenolite ottenuto da questi Autori.

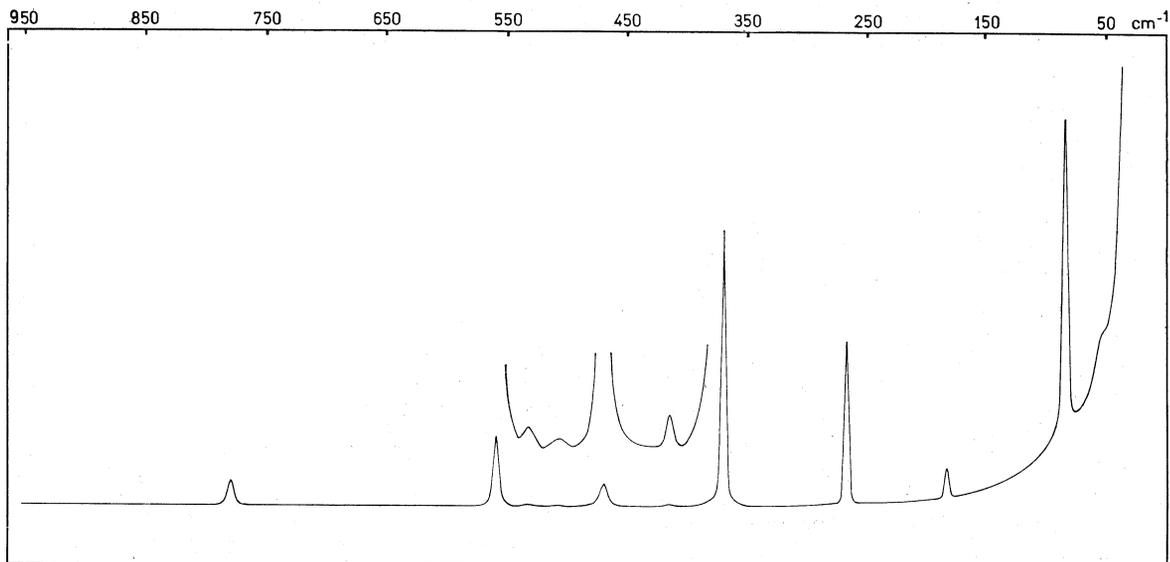


Fig. 1. - Spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  arsenolite ottenuto in condizioni diverse di amplificazione.

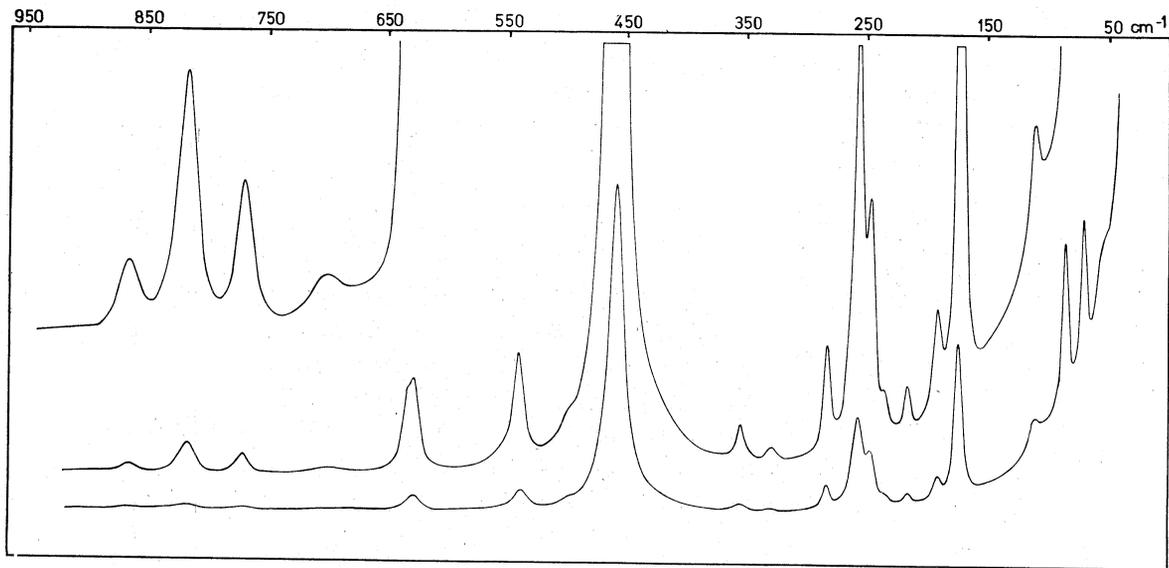


Fig. 2. - Spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  claudetite ottenuto in condizioni diverse di amplificazione.

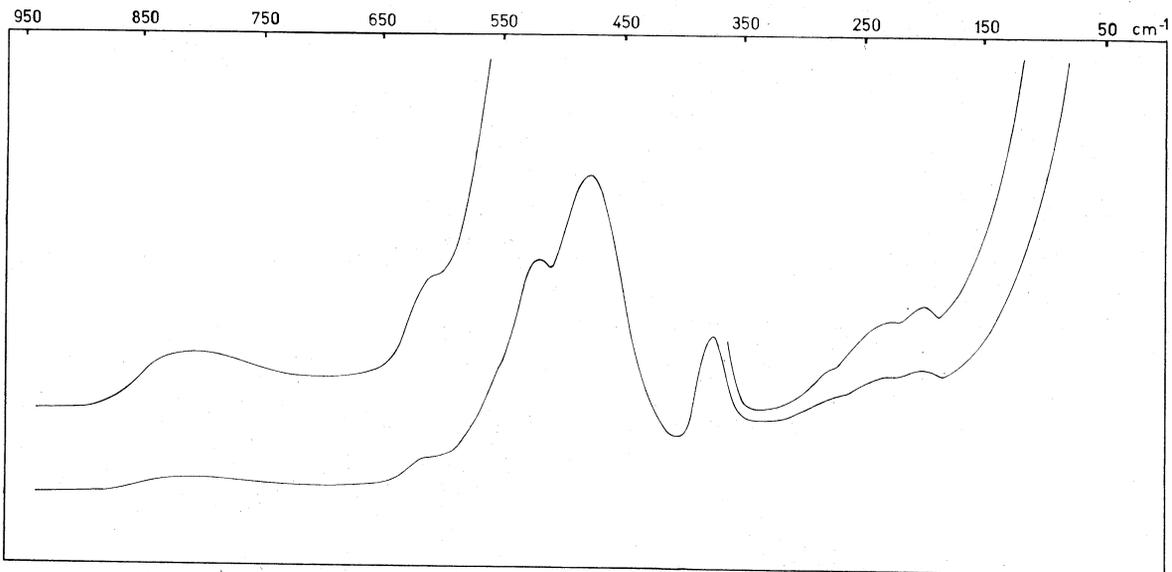


Fig. 3. - Spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso ottenuto in condizioni diverse di amplificazione.

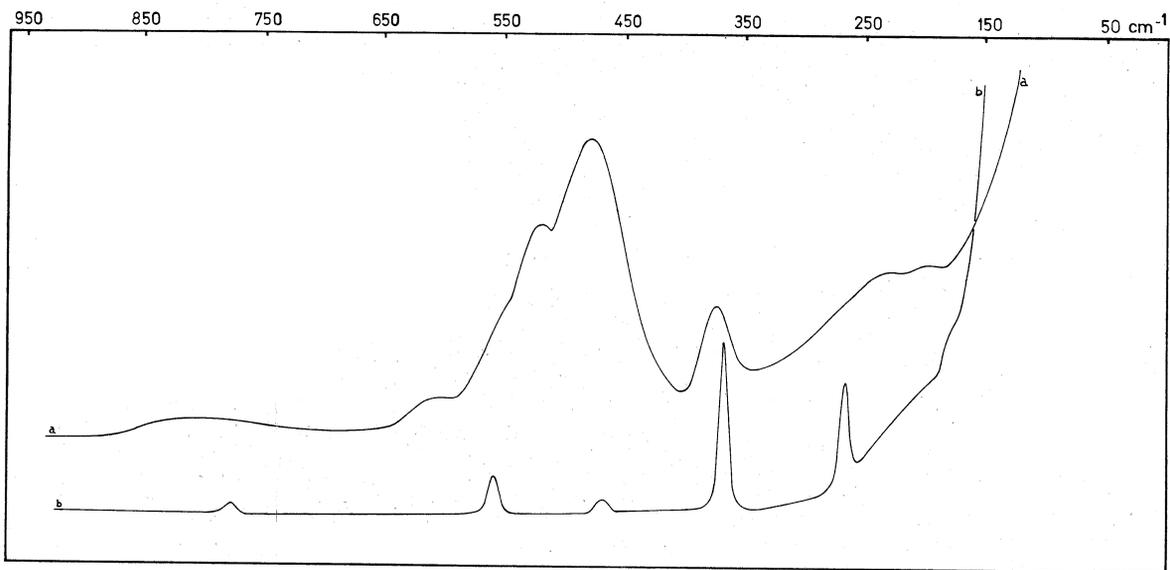


Fig. 4. - Spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso (lamina):  
a) registrato subito dopo la preparazione; b) registrato dopo circa 4 mesi.

inferiore, priva dell'operazione di inversione, probabilmente quella del gruppo  $C_s$ , sottogruppo del  $C_{2h}$ .

Passando a considerare lo spettro Raman di  $As_2O_3$  vetroso (Tabella I e fig. 3) si può osservare che la banda più intensa dello spettro (a  $480\text{ cm}^{-1}$ ) corrisponde alla intensa banda che nello spettro Raman della claudetite cade a  $461\text{ cm}^{-1}$ , mentre un'analogha intensa banda non compare in questa regione dello spettro Raman dall'arsenolite. Ciò potrebbe costituire una prima indicazione sulla presenza di centri di struttura di tipo claudetico per  $As_2O_3$  vetroso. Indicative a questo riguardo sono anche le bande dello spettro di maggiore intensità, cioè quelle a  $525$  e  $378\text{ cm}^{-1}$ .

TABELLA II.  
Spettri u.r. di  $As_2O_3$ .

Arsenolite (cubica) Nujol	Claudetite (monoclina) Nujol	$As_2O_3$ vetroso Nujol	$As_2O_3$ vetroso (lamina) Nujol	$As_2O_3$ vetroso (lamina)	$As_2O_3$ policristallino (strato superiore, II metodo prep.) Nujol
$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
840 <i>fl</i>	860 <i>fl</i>	840 <i>fl</i>	840 <i>fl</i>	1290 <i>d</i>	840 <i>fl</i>
800 <i>ff</i>	825 <i>f</i>	800 <i>f</i>	800 <i>f</i>	1070 <i>d</i>	800 <i>ff</i>
845 <i>fl</i>	632 <i>f</i>	615 <i>ff</i>	615 <i>ff</i>	870	485 <i>fl</i>
475 <i>f</i>	544 <i>f</i>	460 <i>d,l</i>	460 <i>d,l</i>	} <i>ff</i>	475 <i>f</i>
345 <i>ff</i>	458 <i>f</i>	345 <i>m</i>	345 <i>m</i>	450	345 <i>ff</i>
252 <i>m</i>	350 <i>d</i>	320 <i>fl</i>	320 <i>fl</i>	370	252 <i>m</i>
	324 <i>d</i>	260 <i>dd</i>		} <i>ff</i>	
	284 <i>d</i>			230	
	255 <i>m</i>				
	240 <i>ff</i>				

*ff* = fortissima; *f* = forte; *m* = media; *d* = debole; *dd* = debolissima; *fl* = flesso; *l* = larga.

(\*) Deboli bande fra  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  non sono facilmente osservabili data la tecnica usata nel rilevamento degli spettro (cfr. parte sperimentale).

La prima di esse corrisponde alla banda che compare a  $544\text{ cm}^{-1}$  nello spettro Raman della claudetite, mentre l'altra potrebbe corrispondere alla banda a  $357\text{ cm}^{-1}$ . Occorre tuttavia osservare che a circa gli stessi numeri d'onda ( $369\text{ cm}^{-1}$ ) è presente nello spettro Raman dell'arsenolite la banda più intensa; pertanto la banda a  $378\text{ cm}^{-1}$  di  $As_2O_3$  vetroso potrebbe anche originarsi dalla presenza di centri di struttura di tipo arsenolitico nel vetro. Quest'ultima ipotesi non trova però una sostanziale conferma dalla assenza

nello spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso di una banda a circa  $270\text{ cm}^{-1}$  sufficientemente intensa da corrispondere a quella a  $268\text{ cm}^{-1}$ , fra le più intense nello spettro Raman dell'arsenolite.

Per quanto riguarda le altre più deboli bande dello spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso è possibile trovare una corrispondenza con bande presenti nello spettro Raman della claudetite: pertanto è giustificabile, sulla scorta dei risultati in Raman, avanzare l'ipotesi che  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso possieda una struttura di tipo claudetítico piuttosto che di tipo arsenolitico.

Per una visualizzazione di tale struttura ci si può rifare al modello proposto da K. A. Becker *e al.* [9], e cioè considerare che le strutture – cristalline e vetrose – in cui può presentarsi  $\text{As}_2\text{O}_3$  sono costituite dalle stesse unità elementari  $\text{AsO}_{3/2}$  e si differenziano fra loro dal modo con cui tali unità si legano insieme.

Nel caso dell'arsenolite, quattro unità elementari  $\text{AsO}_{3/2}$  si uniscono insieme per formare la molecola dimera « ciclica »  $\text{As}_4\text{O}_6$ . Nel caso della claudetite invece le unità elementari interagiscono nel senso di formare catene indefinite a zig-zag, che si legano insieme tramite legami addizionali  $\text{As}-\text{O}-\text{As}$  secondo strati irregolari con formazione di anelli a sei atomi.

Una struttura simile a quella della claudetite, ma aperiodica, disordinata e tridimensionale, può essere supposta anche per  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso e in questo caso gli anelli oltre ad essere esagonali possono essere costituiti da un numero diverso di atomi, ad esempio cinque o sette, presentare interruzioni o inclusioni, ecc.. Sulla base di questo modello diventa allora comprensibile la non perfetta coincidenza dello spettro Raman di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso con quello della claudetite.

L'ipotesi che  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso possieda una struttura di tipo claudetítico trova conferma anche dal confronto dello spettro u.r. di questo materiale con quelli dell'arsenolite e della claudetite (Tabella II). Si osserva infatti una stretta corrispondenza fra lo spettro u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso con quello della claudetite e significativa a questo proposito risulta la regione dello spettro compresa fra  $500$  e  $700\text{ cm}^{-1}$ .

Non è possibile, però, escludere a priori la presenza di centri di struttura arsenolitica nel vetro, in quanto alcune bande ( $800$ ,  $460$ ,  $345$ ,  $260\text{ cm}^{-1}$ ) trovano riscontro oltre che in analoghi assorbimenti propri dello spettro u.r. della claudetite, anche nelle bande che appaiono fra le più intense nello spettro u.r. dell'arsenolite. È significativo, però, anche in questo caso osservare come la banda a  $475\text{ cm}^{-1}$  che compare intensa nello spettro u.r. della arsenolite non trovi corrispondenza nello spettro u.r. di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso.

Per quanto riguarda infine le altre specie (pellicola vetrose aderente alle pareti e strato superiore policristallino) che si ottengono nella preparazione di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso con il secondo metodo (cfr. parte sperimentale), sulla scorta degli spettri Raman (Tabella I e fig. 4) e u.r. (Tabella II) si può assegnare la struttura vetrose claudetítica alla pellicola e la struttura arsenolitica allo strato superiore policristallino. Infatti la pellicola possiede spettri Raman e u.r. coincidenti con quelli di  $\text{As}_2\text{O}_3$  vetroso preparato sia col primo che col secondo metodo; gli spettri Raman e u.r. dello strato superiore policristallino coincidono invece con quelli dell'arsenolite.

Lamine sottili vetrose, aderenti alle pareti del vetro contenitore, sono state anche osservate da altri Autori [9] che hanno studiato la trasformazione arsenolite  $\rightarrow$  claudetite per via termica. A queste pellicole è stata assegnata, in base ai raggi X, una struttura di tipo claudetitico: ciò conferma quanto da noi dedotto in base all'indagine vibrazionale Raman e u.r..

Un ulteriore risultato fornito dall'indagine vibrazionale riguarda la trasformazione nel tempo della lamina vetrosa dalla struttura di tipo claudetitico a quella di tipo arsenolitico. In fig. 4 sono riportati gli spettri Raman della lamina registrati subito e dopo circa quattro mesi. È importante osservare che lo spettro Raman della lamina registrato dopo questo tempo coincide sostanzialmente con quello dell'arsenolite (cfr. fig. 1 e fig. 4). Questa trasformazione, che come abbiamo potuto constatare, è già evidente dopo poco tempo e praticamente completa nel volgere di qualche giorno, si accorda con la maggior stabilità termodinamica, a temperatura ambiente, dell'arsenolite rispetto alla claudetite [9].

Sulla base dell'indagine vibrazionale Raman e ultrarossa, si può assegnare, pertanto, una struttura prevalentemente claudetitica per  $As_2O_3$  vetroso ottenuto in modi diversi di preparazione. Nel tempo, e a temperatura ambiente, avviene la trasformazione di questo materiale dalla struttura claudetitica a quella arsenolitica, come abbiamo potuto constatare su campioni ottenuti sotto forma di lamina sottile.

Questa facilità di trasformazione rende problematico lo studio vibrazionale del materiale vetroso sotto forma di lamina se gli spettri non vengono registrati subito all'atto della preparazione del campione.

Un altro inconveniente che si può verificare nell'indagine vibrazionale u.r. riguarda la reattività di  $As_2O_3$  con gli alogenuri alcalini, e ciò può essere fonte di dati falsati qualora si usino le tecniche del disco pressato o anche quella dell'emulsione in Nujol su finestre di alogenuri alcalini non protette. Pensiamo che questi siano due dei principali motivi per cui le nostre misure sia in Raman che in u.r. non si accordano perfettamente con analoghe misure riportate in letteratura, di cui si è detto nel corso di questa Nota. D'altro canto la nostra indagine trova conferma in precedenti ricerche di altri Autori condotte su  $As_2O_3$  vetroso per via roentgenografica.

Si può infine concludere osservando come alcuni aspetti non ancora ben definiti che la struttura di  $As_2O_3$  vetroso presentava da un punto di vista vibrazionale quando il problema è stato da noi affrontato e che erano dovuti in parte ad incertezze e inadeguatezze sperimentali, abbiano potuto trovare in questa sede, con l'aiuto anche di più potenti mezzi di spettrometria Raman Laser e ultrarossa, un chiarimento e quell'accordo che ancora mancava fra misure vibrazionali e misure roentgenografiche.

Gli Autori ringraziano vivamente il prof. G. B. Bonino per i consigli e i suggerimenti in merito a questa ricerca, e il prof. G. Semerano, Direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician», per le apparecchiature gentilmente messe a loro disposizione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI e R. SIMONI, *Ricerche sui vetri di composizione*  $B_2O_3 \cdot 0,6H_2O$  e  $B_2O_3 \cdot 0,4H_2O$ , in c. s.
- [2] A. BERTOLUZZA, A. M. MARINANGELI e C. FAGNANO, *Ricerche sui cementi di Sorel*, in c. s.
- [3] *Indagine vibrazionale Raman e ultrarossa sui vetri di composizione*  $B_2O_3 \cdot xNa_2O$ , in corso di pubblicazione.
- [4] A. BERTOLUZZA, M. A. BERTOLUZZA MORELLI e C. CASTELLARI, « Rend. Accad. Naz. Lincei », *44*, 406 (1968).
- [5] A. BERTOLUZZA, M. A. MORELLI BERTOLUZZA e C. FAGNANO, *Spettri ultrarossi e Raman di triossido di arsenico in presenza di alogenuri alcalini*, in c. s.
- [6] E. ANDERSON e L. STORY, « J. Am. Chem. Soc. », *45*, 1102 (1923).
- [7] D. LEZAL e I. SRB, « Chem. Zvesti », *25*, 32 (1971).
- [8] E. Z. KORDES, « Physik. Chem. », *43 B*, 171 (1939).
- [9] K. A. BECKER, K. PLIETH e I. N. STRANSKI, *Progress in Inorganic Chemistry*, *4* (ed. F. A. Cotton), Int. Publ., New York 1962.
- [10] J. H. SCHULMAN e W. C. SCHUMB, « J. Am. Chem. Soc. », *65*, 878 (1943).
- [11] M. PASTEUR, « Comp. Rend. Acad. Sci. », *24*, 744;
- [12] R. M. BOZORTH, « J. Am. Chem. Soc. », *45*, 1621 (1923).
- [13] K. E. ALMIN e A. WESTGREN, « Ark. Kem. Mineral. Geol. », *BI5*, 1 (1942).
- [14] A. J. FRUEH, « Am. Mineralogist », *36*, 833 (1951).
- [15] K. A. BECKER, K. PLIETH e I. N. STRANSKI, « Z. anorg. allg. Chem. », *266*, 293 (1951).
- [16] BOTTICKER, K. PLIETH, E. REUBER-KURBS e I. N. STRANSKI, « Z. anorg. allg. Chem. », *266*, 303 (1951).
- [17] K. PLIETH, E. REUBER e I. N. STRANSKI, « Z. anorg. allg. Chem. », *280*, 205 (1955).
- [18] K. PLIETH, E. REUBER e K. ZCCHORPER, « Glastech. Ber. », *42*, 359 (1969).
- [19] V. P. CHEREMISINOV, « Opt. Spectroscopy », *7*, 293 (1959); *9*, 233 (1960).
- [20] V. P. CHEREMISINOV, « Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk. SSSR », *25*, 153 (1964); « Chem. Abstr. », *60*, 15316 g.
- [21] O. BORGEN e J. KROGH-MOE, « Acta Chem. Scand. », *10*, 265 (1956).
- [22] T. A. SIDOROV, « Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk. SSSR », *12*, 225 (1960).
- [23] E. P. MARKIN, V. V. OBUCHOV-DENISOV, T. A. SIDOROV e N. N. SOBOLEV, « Štekloubraznoje sostojanije », S. 207. Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, Leningrad 1960.
- [24] J. T. EDMOND e M. V. REDFEARN, « Proc. Phys. Soc. », *81*, 378 (1963).
- [25] R. V. ADAMS, « Phys. Chem. Glasses », *2*, 101 (1961).
- [26] E. HAYEK, P. INAMA e B. SCHATZ, « Mh. Chem. », *94*, 366 (1963).
- [27] W. B. WHITE e R. ROY, « Am. Mineralogist », *49*, 1670 (1964).
- [28] I. R. BEATTIE, K. M. S. LIVINGSTON, G. A. OZIN e D. J. REYNOLDS, « J. Chem. Soc. », *A 449* (1970).